

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: B200325035

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

价键理论方法发展及其应用

Method Development on Valence Bond Theory and
Its Applications

苏培峰

指导教师姓名: 吴 玮 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 11 月

论文答辩日期: 2007 年 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 11 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：苏培峰

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 苏培峰 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章. 绪论	1
1.1 价键理论方法发展若干回顾.....	1
1.2 本文工作拟解决的问题.....	4
参考文献.....	5
第二章. 现代价键理论计算方法	7
2.1 矩阵元的计算方法.....	7
2.1.1 行列式展开.....	7
2.1.2 对不变式方法.....	7
2.2 从头算价键计算方法.....	8
2.2.1 VBSCF 和 BOVB 方法.....	9
2.2.2 VBCI 方法.....	9
2.2.3 VBPCM 方法.....	11
2.3 无自旋价键计算程序 XMVB.....	13
2.3.1 XMVB 程序基本特点:	13
2.3.2 XMVB 计算步骤:	14
参考文献.....	15
第三章. VBSM 溶剂化从头算价键方法.....	18
3.1 溶剂化模型方法简介.....	18
3.1.1 显含溶剂化模型方法简介.....	18
3.1.2 隐含溶剂化模型方法简介.....	20

3.2 SM _x ($x=1\sim 8$)溶剂化模型方法.....	25
3.3 VBSM 方法.....	27
3.3.1 基本方法和思想.....	27
3.3.2 计算实例(一): 小分子原子净电荷的计算.....	28
3.3.3 计算实例(二): Menshutkin 反应.....	29
3.3.4 计算实例(三): CH ₃ Cl/Cl ⁻ 等同 S _N 2 反应.....	34
3.4 本章总结.....	36
参考文献.....	38
第四章. 非平衡溶剂化 VBSM 方法.....	44
4.1 引言.....	44
4.2 非平衡溶剂化 VBSM 方法.....	45
4.3 计算结果和讨论.....	47
4.2.1 激发态波函数的选择.....	47
4.2.2 气相中激发态的计算.....	49
4.2.3 液相中激发态的计算.....	51
4.3 本章总结.....	55
参考文献.....	57
第五章. 氧分子的价键方法研究.....	60
5.1 引言.....	60
5.2 氧分子的轨道描述和计算方法.....	61
5.3 氧分子价键结构的选取和讨论.....	62
5.4 定量计算结果和讨论.....	73
5.5 氧分子波函数的讨论.....	77
5.6 本章总结.....	80
参考文献.....	82

第六章. NF 分子的价键方法研究.....	84
6.1 引言.....	84
6.2 NF 分子的轨道描述和计算方法.....	85
6.3 NF 分子的构型和价键结构.....	86
6.4 计算结果和讨论.....	91
6.4.1 光谱常数和势能面.....	91
6.4.2 NF 分子的偶极矩和原子净电荷.....	95
6.5 NF 分子波函数的讨论.....	98
6.6 本章总结.....	102
参考文献.....	105
第七章. C₂ 分子的价键方法研究.....	107
7.1 引言.....	107
7.2 C ₂ 分子的轨道描述和计算方法.....	109
7.3 C ₂ 分子的价键结构.....	109
7.4 计算结果及其讨论.....	116
7.5 波函数讨论.....	117
7.6 本章总结.....	120
参考文献.....	122
第八章. 氢提取反应的价键方法研究.....	123
8.1 引言.....	123
8.2 非等同氢提取反应的理论模型.....	124
8.3 具体计算细节.....	130
8.4 非等同氢提取反应计算结果及讨论.....	131
8.5 本章总结.....	140
参考文献.....	141

第九章. Menshutkin 反应的价键方法研究	146
9.1 引言.....	146
9.2 具体计算细节.....	147
9.3 价键轨道和价键结构.....	148
9.4 空穴半径的校正.....	149
9.5 计算结果和讨论.....	150
9.5.1 气相计算结果和讨论.....	150
9.5.2 液相计算结果和讨论.....	156
9.5.3 VBSCD 模型讨论	161
9.6 本章总结.....	166
参考文献.....	167
第十章. (CH₃)₃CCl 和(CH₃)₃SiCl 分子 S_N1 反应价键方法研究 ...	169
10.1 引言.....	169
10.2 价键结构以及计算细节.....	171
10.3 计算结果和讨论.....	173
10.4 本章总结.....	183
参考文献.....	184
附录.....	188
在学期间发表论文情况	193
致谢.....	194

TABLE OF CONTENT

Chinese Abstract	I
English Abstract.....	III
Chapter 1. Introduction.....	1
1.1 Brief review of the development in VB theory	1
1.2 Objectives of Thesis.....	4
References.....	5
Chapter 2. Modern VB Theoretical Methods	7
2.1 The computational methods for matrix elements.....	7
2.1.1 Slater determine expansion	7
2.1.2 PPD method	7
2.2 Ab initio VB theoretical methods.....	8
2.2.1 VBSCF method and BOVBmethod	9
2.2.2 VBCI method	9
2.2.3 VBPCM method.....	11
2.3 The spin-free ab initio Valence Bond Program: XMVB.....	13
2.3.1 The main characteristic of XMVB:	13
2.3.2 The computational flow of XMVB:	14
Conclusions.....	15
Chapter 3. An Ab initio VB method for Solvation: VBSM.....	18
3.1 The introduction of solvation model.....	18
3.1.1 Explicit solvation model	18
3.1.2 Implicit solvation model	20
3.2 The introduction of the solvation model: SM _x (x=1~8).....	25

3.3 VBSM methods.....	27
3.3.1 The basic methodology	27
3.3.2 Example 1: The partial atomic charges of small molecule	28
3.3.3 Example 2: Menshutkin reaction	29
3.3.4 Example 3: CH ₃ Cl/Cl ⁻ identity S _N 2 reaction.....	34
3.4 Conclusions.....	36
References.....	38
Chapter 4. Non-equilibrium Solvation VBSM method.....	44
4.1 Introduction.....	44
4.2 The methodology of non-equilibrium solvation VBSM method	45
4.3 Results and discussion	47
4.2.1 The VB wavefunction for excited states	47
4.2.2 Test calculation on the gas phase	49
4.2.3 The calculation of the excited states in aqueous solution.....	51
4.3 Conclusions.....	55
References.....	57
Chapter 5. A VB Study of O₂ Molecule.....	60
5.1 Introduction.....	60
5.2 The VB orbitals and computational details.....	61
5.3 The VB structures for O ₂ molecule.....	62
5.4 Results and discussion	73
5.5 The discussion of VB wavefunction	77
5.6 Conclusions.....	80
References.....	82
Chapter 6. A VB study of NF Molecule.....	84

6.1 Introduction.....	84
6.2 The VB orbitals and computational details.....	85
6.3 The VB configuration and structures	86
6.4 Results and discussion	91
6.4.1 Spectroscopic parameters and potential energy curves.....	91
6.4.2 The dipole moment and partial atomic charges	95
6.5 The discussion of VB wavefunction	98
6.6 Conclusions.....	102
References.....	105
Chapter 7. A VB study of C₂ Molecule.....	107
7.1 Introduction.....	107
7.2 The VB orbitals and computational details.....	109
7.3 The VB configuration and structures	109
7.4 Results and discussion	116
7.5 The discussion of VB wavefunction	117
7.6 Conclusions.....	120
References.....	122
Chapter 8. A VB Study on Hydrogen Abstraction Reaction.....	123
8.1 Introduction.....	123
8.2 The theoretical model for non-identity hydrogen abstraction reaction.....	124
8.3 Computational details	130
8.4 Results and discussion	131
8.5 Conclusions.....	140
References.....	141
Chapter 9. A VB study on Menshutkin Reaction.....	146

9.1 Introduction.....	146
9.2 Computational details	147
9.3 The VB orbitals and VB structures	148
9.4 The correction to radius of reaction species	149
9.5 Results and discussion	150
9.6 Conclusions.....	166
References.....	167
Chapter 10. A VB study on the Heterolytic Bond Dissociation of (CH₃)₃CCl and(CH₃)₃SiCl In Aqueous Solution	169
10.1 Inrtoduction.....	169
10.2 Computational details	171
10.3 Results and discussion	173
10.4 Conclusion	183
Reference	184
Appendix.....	188
List of publications.....	193
Acknowledgments	194

摘要

传统的价键理论方法较少涉及到溶液体系的理论研究及其应用，本文试图发展考虑溶剂效应的价键理论方法并将其进一步扩展到非平衡溶剂化的研究领域。另外，考虑到价键方法的研究领域仍然有限，本论文力图拓展从头算价键方法的应用研究范围。本工作主要包括以下三个方面：

1. 考虑溶剂效应的从头算价键方法的发展及其程序的编写

第三章介绍本课题组最新发展的从头算溶剂化价键方法——VBSM 方法。基本理论思路为：通过价键密度矩阵求得原子净电荷，运用 Generalized-Born 方程求得当前波函数下的极化溶剂化自由能。经过价键自洽场迭代，波函数和能量同时得到优化。VBSM 的优点在于它不仅能够计算体系的溶剂化自由能而且能够得到该体系在溶剂环境下的价键波函数。以 Menshurkin 反应和 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}^-$ 等同 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应作为计算实例，结果表明 VBSM 方法既能够在定量上计算溶剂极化自由能，也能在定性上讨论价键波函数的特点。

第四章介绍基于 VBSM 方法发展的非平衡溶剂化 VBSM 方法，用于处理溶液中涉及非平衡溶剂化的化学过程，主要是溶质分子的电子垂直激发。对甲醛和丙酮在水溶液中的垂直电子激发能和溶剂位移的计算表明，非平衡溶剂化 VBSM 方法能够较好的考虑非平衡溶剂环境下的溶剂极化自由能，非平衡溶剂化对体系的偶极矩和价键波函数影响很小。

2. 双原子小分子的化学键本质的研究

第二部分工作是应用从头价键理论方法研究双原子分子的化学键性质，包括 O_2 、 NF 和 C_2 分子的价键研究。这三种分子都具有多自由基或者多参考态的特性，故研究侧重于对其成键性质的讨论。

第五章探讨了氧分子在基态和两个最低激发态的成键特点以及波函数和化学键的特性，并用从头算价键方法定量计算了这三个电子态的光谱物理常数和势能面。通过对解离曲线的研究发现文献中报导的氧分子基态解离曲线中的异常小能垒是由于缺乏电子动态相关的描述而引起的。

第六章定量研究了 NF 分子基态和两个最低激发态的光谱物理常数、势能面、偶极矩以及解离过程中原子净电荷的变化，并利用价键波函数探讨了 NF 分子这三个电子态波函数的特点及其成键的本质。研究表明从基态到激发态，NF 分子键长变短。键能变大，偶极矩变大等反常行为是和其分子内的共振能紧密相关的。

第七章研究了基态 C₂ 分子性质，定量研究表明 VBCIS 方法能够得到和高等级分子轨道方法一致的解离能。价键方法方法能够给出和 FCI 一致的解离势能面的描述。并利用分组价键结构对其成键方式进行探讨，研究表明基态 C₂ 分子之间有 σ 键作用，但是其作用比较微弱。

3. 化学反应的价键理论研究

第三部分工作是应用从头价键理论方法研究典型的化学反应：气相中的氢提取反应和液相(水溶液)中的 Menshurkin 反应、(CH₃)₃CCl 和(CH₃)₃SiCl 分子的 S_N1 解离反应。

第八章利用从头算价键计算方法结合价态相关图模型(VBSCD)研究了卤族非等同氢提取反应，并对此类非等同氢提取反应做了归纳，推导出描述此类化学反应的能垒的普适半经验公式。

第九章采用 VBPCM 方法研究了 Menshutkin 反应，探究了溶剂效应对液相反应能垒，反应热力学和过渡态性质的影响。结合 VBSCD 模型，定性探讨反应过程中各种重要物理量和参数的变化，得出了和从头算价键方法一致的半经验方法估算的能垒。

第十章利用 VBPCM 方法研究(CH₃)₃CCl 和(CH₃)₃SiCl 分子的 S_N1 解离反应，揭示了这两种分子解离过程中 C-Cl 和 Si-Cl 键的化学键本质。计算结果表明这两种分子在水溶液中的异解解离能取决于体系的共价-离子共振能(RE_{C-I})，在键解离过程中其共振能的丧失是反应解离能的主要来源。我们还讨论了凝聚态中硅正离子不稳定的原因，认为这是 Si-Cl 键的电荷转移类型的化学键本质决定。

Abstract

In this paper, new Valence Bond (VB) methods for solvent effects are developed. Sequentially ab initio VB methods are applied to several chemical reactions and small molecules. There are three sections in it.

1. Development on VB methods

Chapter 3 presents a VB method, called VBSM, to study free energies of solvation by VB methods. The VB calculation takes the polarization free energies which come from VB atomic charges into account in self-consistent field procedure with including first-solvation-shell effects. The VBSM method is applied to the Menshutkin reaction and the degenerate S_N2 reaction of CH_3Cl with Cl^- at the VBSCF, BDO, and BOVB levels. It can be shown that the VBSM method enables us to reveal the solvent effects in both aqueous and nonaqueous solution by ab initio VB computation. In general, the VBSM method is validated as a tool for the study of chemical reactions in solution.

In chapter 4, the non-equilibrium solvation version of VBSM method is developed and used in vertical excitation in aqueous solution. Test calculations on the vertical excitation of formaldehyde and acetone show that non-equilibrium VBSM method can deal with the non-equilibrium solvation of chemical process in solution. Furthermore, it can be seen that the dipoles and the wave functions of molecules in aqueous solution are almost unchange under non-equilibrium solvation.

2. VB studies of some diatomic molecules

In chapter 5, the dioxygen molecule is studied by ab initio VB methods, including the spectroscopic data, potential energy curves, and the analysis of the wave functions. VB structures are carefully selected to avoid missing any important structures. For the excited states, sixteen structures also provide quantitative correct description. It can be shown that the origin of the barrier is due to an artifact of calculations that lack dynamic correlation. The study shows that the ‘mythical failure’ of VB theory in early

VB period was due to the lack of quantitative study.

In chapter 6, the ground state and the two lowest excited states of NF molecule is studied. Important parameters, including the spectroscopic data, potential energy curves, dipole moment and partial atomic charges are computed. The analysis of the wave functions is also performed. With the analysis of the π and σ resonance, the change of bond length, dipole moment, bond energy in different state are discussed. It can be concluded that the π resonance plays an important role in the bonding of in the two lowest excited states of NF molecule.

In chapter 7, the ground state C_2 molecule is being studied. The particular bonding between the C atoms is revealed with the selected VB structures. VBCIS method can give the dissociation energies and other physical properties in good agreement with experiment and FCI calculation. Furthermore, the nature of chemical bond in C_2 molecule is discussed.

3. VB studies on chemical reactions

In chapter 8, Hydrogen abstraction reactions of the type $X\cdot + H-H' \rightarrow X-H + H'\cdot$, ($X = F, Cl, Br, I$) are studied by ab initio valence bond methods and VB state correlation diagram (VBSCD) model. Some further approximations lead to a simple formula that expresses the barrier for nonidentity and identity hydrogen abstraction reactions as a function of the bond strengths of reactants and products.

In chapter 9, Menshutkin reaction, is studied by VBPCM method and VBSCD model. The influence of the solvent effects are discussed and revealed. It is shown that the reactivity parameters of VBSCD model along with their semiempirical derivations provide together a satisfactory qualitative and quantitative account of the barriers.

In chapter 10, the heterolytic cleavage of $(CH_3)_3CCl$ and $(CH_3)_3SiCl$ in aqueous solution are studied by VBPCM method. The calculations reveal the different natures of the C-Cl and Si-Cl bonds and show that the barriers for the heterolysis processes in both cases are controlled by the resonance energy. Another discussed issue is the difficulty to generate silicenium ions in the condensed phase.

第一章. 绪论

1.1 价键理论方法发展若干回顾

1927年 Heitler 和 London^[1]在处理 H₂ 分子时, 将 H₂ 分子的两个电子排布在两个原子轨道上并配对成键。这种方法的本质是用量子力学方法来表述 Lewis 电子配对成键的思想, 由此标志了价键理论的诞生。Pauling 和 Slater^[2,3]等将这一方法作了推广, 将它发展为一个普遍适用的价键理论。从上世纪三十年代至今, 各种价键方法^[1-33]得到了广泛的发展和应用。

在价键理论^[34,35]中, 具有 Rumer 自旋函数的价键函数称为 HLSP(Heitler-London-Slater-Pauling)函数, 该函数具有电子配对意义, 其形式为:

$$\Phi_K = \hat{A} \Omega_K \Theta_K \quad (1.1)$$

式中 A 是反对称算符, Ω_K 是空间函数, 表示为单电子基的连续积

$$\Omega_K = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N) \quad (1.2)$$

Θ_K 为自旋函数

$$\Theta_K = \prod_{i,j} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(i)\beta(j) - \alpha(j)\beta(i)] \prod_l \alpha(l) \quad (1.3)$$

其中 (ij) 取遍所有的成键, k 取遍所有未成对电子。在 HLSP 函数及无自旋量子化学中, 自旋函数保持不变, 不同的共振结构对应的价键波函数的差别仅在于空间函数部分。对一组单电子基, 线性无关的空间函数可以由标准 Young 表或者 Rumer 规则得到。给定一个轨道直积 Ω_0 , 求出所有线性独立的自旋函数 $\{\Theta_K\}$ 就可以得到价键波函数的完全集。式(1.1)的多电子体系波函数既是自旋算符的本征函数又满足反对称要求, 它对应于电子 i, j 配对而 l 为未配对电子的一个价键结构。体系真实波函数可表达为 HLSP 函数的线性组合,

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (1.4)$$

Matsen^[36]在 1964 年提出了无自旋量子化学。在不考虑自旋的情况下, 体系的物理量期待值与自旋函数的形式无关, 他用对称群的 Young 算符构造了等价于

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库